UEBER DIE EINWIRKUNG

VON

CYANKALIUM

AUF

PHTALID.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTAET

DER

K. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITAET WUERZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWUERDE

VORGELEGT

VON

WILHELM WISLICENUS.

WUERZBURG

BECKER'S UNIVERSITAETS-BUCHDRUCKEREI

1885.

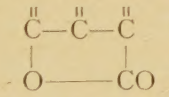
MEINEM THEUREN VATER

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Die von FITTIG im Jahre 1879 entdeckten Lactone haben sich mit Sicherheit als die inneren Anhydride der γ- und δ-Oxysäuren erwiesen. Die überraschende Beständigkeit, insbesondere der γ-Lactone, hängt aus bisher ganz unbekannten Gründen mit der Stellung der Hydroxylgruppe (am dritten (γ-) Kohlenstoffatom von der Carboxylgruppe aus gerechnet) zusammen, ein Umstand, welcher das Interesse für diese Klasse von Verbindungen naturgemäss noch steigert.

Die Lactonbindung, deren Formelbild hier folgt:



kann auf mannigfache Weise gelöst werden. So addiren sich starke Basen wie z. B. Bariumhydrat leicht unter Bildung von Salzen der entsprechenden Oxysäuren. Die Halogenwasserstoffsäuren geben mit Phenylbutyrolacton die betreffenden Substitutionsprodukte der Phenylbuttersäure [1]) und selbst das Wasser ist im Stande, bei längerem Sieden die Lactone in die Oxysäuren überzuführen [2]).

---

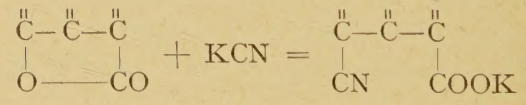
[1]) Fittig, Berichte d. d. chem. Ges. 17, 201.

[2]) Fittig und Rühlmann, Ann. Chem. Pharm. 226, 343.

Endlich mag hier auch noch die Einwirkung des Ammoniaks erwähnt werden. NEUGEBAUER [1]) hat im hiesigen Laboratorium aus dem Valerolacton, wie er vermuthet, das Amid der γ-Oxyvaleriansäure erhalten. Das Phenylbutyrolacton liefert nach einer Mittheilung FITTIGS [2]) augenscheinlich die analoge Verbindung, jedoch hält FITTIG für wahrscheinlicher, dass dieselbe eine γ-Amidosäure ist. Die Frage ist demnach noch eine offene, wenn auch die leichte Zersetzbarkeit des Produktes durch Alkalien ein schwerwiegender Grund für die erste Annahme sein dürfte.

Die Spaltung des Lactonringes erfolgt also in den ersten Fällen in der Weise, dass an die Carboxylgruppe sich Wasserstoff oder Metall anlagert, und der mit dem Wasserstoff oder dem Metall verbunden gewesene Rest (Hydroxyl, Halogen) an das γ-Kohlenstoffatom tritt.

Danach konnte erwartet werden, dass das Cyankalium im Sinne der folgenden Gleichung wirken würde:



und dass man auf diese Weise zu dem Mononitril einer um ein Kohlenstoffatom reichern zweibasischen Säure gelangen könne, von welchem ja der Weg zur Säure selbst durch bekannte Methoden bereits vorgezeichnet war.

Von meinem Vater wurde ich mit der Untersuchung dieser Reaktion zunächst beim Phtalid betraut, dessen bequemere Darstellung durch Reduktion des Phtalsäureanhydrids in saurer Lösung kurz vorher gelungen war [3]) und das gerade in einiger Menge zur Verfügung stand.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 227, 103.

[2]) Berichte d. d. chem. Ges. 17, 203.

[3]) J. Wislicenus, Berichte d. d. chem. Ges. 17, 2178.

Bereits vor FITTIG's Entdeckung hatte HESSERT [1]) dasselbe als inneres Anhydrid der Benzol-o-Alkoholsäure angesprochen, auf Grund ähnlicher Eigenschaften, wie sie später bei den Lactonen aufgefunden wurden. So erhielt HESSERT mit Natronlauge das Salz einer einbasischen Alkoholsäure, welche beim Schmelzen (bei 118°) unter Austritt von Wasser die ursprüngliche Verbindung lieferte. Diese, das „Phtalid", besitzt demnach die Formel

$$C_6H_4\begin{cases} CH_2 \ (1) \\ >O \\ CO \ (2) \end{cases}$$

Wenn nun auch die Untersuchung der Einwirkung des Cyankaliums die erwarteten Resultate ergeben hat, so soll doch hier schon hervorgehoben werden, dass daraus die Allgemeinheit der Reaktion bei den Lactonen noch nicht folgt, sondern noch durch Versuche mit andern Körpern aus dieser Reihe bewiesen werden muss.

Gehören doch in unserm Falle zwei Kohlenstoffatome des Lactonrings einem Benzolkern an, und dass Beobachtungen an Verbindungen der aromatischen Reihe auf solche der Fettreihe nicht einfach übertragbar sind, ist selbstverständlich.

Anders als bei den Lactonen der Fettreihe verläuft hier z. B. die Einwirkung des Ammoniaks. Abgesehen davon, dass sie viel schwieriger erfolgt (erst bei Siedetemperatur), tritt dabei auch ein Molekul Wasser aus und es entsteht Phtalimidin, eine Verbindung, deren Constitution noch nicht genau bekannt ist [2]).

---

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. 11, 237.

[2]) Graebe, Ber. d. d. chem. Ges, 17, 2598.

Die Einwirkung des Cyankaliums bei 180°.

Phtalid und reines Cyankalium (aus Blausäure) werden in gleichen Mengen von je 10 bis 20 gr gemischt und im Oelbade erhitzt. Bei 73° schmilzt das Phtalid, ohne dass sich in der breiigen Masse Anzeichen einer Reaktion erkennen lassen und selbst, nachdem man die Temperatur einige Zeit auf 150° erhalten hat, kann man die beiden Ingredienzien unverändert wiedergewinnen. Zwischen 175° und 185° jedoch färbt sich das Gemisch allmälig dunkel und nach 3 bis 4 Stunden kann man das Festwerden der flüssigen Schicht deutlich beobachten. Dies ist der Endpunkt der Reaktion.

Es ist von Vortheil, während des Processes manchmal umzuschütteln, um eine innigere Mischung herbeizuführen; vor Allem aber muss man sich hüten, zu lange oder zu hoch (jedenfalls nicht über 200°) zu erhitzen, weil leicht unter schwachem Aufblähen eine weitere Umsetzung beginnt, deren später gedacht werden wird.

Ein Versuch, der erkalteten Masse durch siedenden Aether etwa noch unverändertes Phtalid zu entziehen, ergibt kaum noch Spuren dieses Körpers, dagegen löst sich Alles leicht und ohne dass ein Erwärmen nöthig ist in wenig Wasser, wenn man die angegebenen Vorsichtsmassregeln beobachtet hat.

Beim Versetzen der erhaltenen dunkelrothen Flüssigkeit mit Salzsäure tritt starker Geruch nach Blausäure auf, was auf die Anwesenheit von viel unangegriffenem Cyankalium schliessen lässt und erst, wenn dasselbe vollständig zersetzt ist, beginnt sich bei weiterm Ansäuern ein fester Körper niederzuschlagen.

Wenn eben eine starke bleibende Trübung entstanden ist, lässt man am besten einige Zeit stehen; die ersten Ausscheidungen reissen nämlich einen grossen Theil der färbenden Verunreinigung mit nieder und aus der filtrirten Lösung fällt nun ein hellgelbes Pulver, welches man rein weiss erhält, wenn man die Flüssigkeit vorher mit trockener Thierkohle einigemal geschüttelt hat. Letztere Reinigung gelingt jedoch nicht immer und es scheint dabei die Temperatur von Einfluss zu sein, bei welcher die Reaktion stattgefunden hat.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 95% vom Gewichte des angewandten Phtalids, ausserdem lassen sich aber dem wässrigen Filtrat durch Ausschütteln mit Aether noch kleine Mengen der Substanz entziehen.

Das Produkt der Einwirkung.

Das auf die eben beschriebene Weise erhaltene, entweder weisse oder noch etwas gelblich gefärbte kleinkrystallinische Pulver enthält Stickstoff. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, fast gar nicht dagegen in Wasser. Die zuerst genannten Lösungsmittel eignen sich aber wenig zur Reinigung, da die Substanz auch in den kalten Flüssigkeiten leicht löslich ist und sich beim Verdunsten derselben in unreinem Zustande abscheidet. Vorzuziehen ist das Umkrystallisiren aus schwach erwärmtem Eisessig, aus welchem die Masse beim Abkühlen fast vollständig als körniger, aber heller gefärbter Niederschlag erhalten wird. Vorsicht ist dabei geboten, weil zu starkes Erwärmen eine chemische Veränderung verursacht.

Der möglichst gereinigte Körper schmilzt bei 116° unter Zersetzung und zeigt die Eigenschaften einer Säure: er wird leicht von Ammoniak und Alkalien und unter schwacher Kohlensäureentwickelung von deren Carbonaten aufgenommen. Die dabei entstehenden, leicht löslichen Alkalisalze geben mit den meisten Salzen der schweren Metalle amorphe Niederschläge.

Aus den Analysen folgt die Zusammensetzung $C_9H_7NO_2$.

Ein aus Benzol umkrystallisirtes Präparat lieferte bei der Verbrennung folgende Resultate:

I. 0,1451 gr Substanz gaben 0,3569 gr CO_2 und 0,0622 gr H_2O.

II. 0,1795 gr Substanz gaben 0,4441 gr CO_2 und 0,0743 gr H_2O.

III. 0,3998 gr Substanz gaben 28,9 cc Stickstoff bei 12° und 761 mm Luftdruck.

In Procenten

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_9H_7NO_2$	I.	II.	III.
C	67,08	67,08	67,47	—
H	4,35	4,76	4,57	—
N	8,70	—	—	8,59
O	19,87	—	—	—
	100,00			

Zur weitern Bestätigung dieser Zusammensetzung diente das Calciumsalz. Um dasselbe darzustellen, wurde die Säure in Ammoniak gelöst und die Lösung mit Salzsäure neutralisirt. Auf Zusatz von Chlorcalcium erfüllt sich die Flüssigkeit mit glänzenden Blättchen, welche sich langsam in kochendem Wasser auflösen, beim Abkühlen aber nicht wieder auskrystallisiren. An der Luft

getrocknet haben sie die Zusammensetzung $(C_9H_6NO_2)_2Ca + 2H_2O$, wozu Wasser- und Calcium-Bestimmung passende Zahlen liefern. Das Krystallwasser wird schon unter 100° zum Theil abgegeben.

I. 0,2631 gr Salz gaben 0,0227 gr H_2O und 0,0893 gr $CaSO_4$.

II. 0,1711 gr Salz gaben 0,0156 gr H_2O und 0,0571 gr $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_9H_6NO_2)_2Ca + 2H_2O$	Gefunden I.	II.
Ca	10,10	9,98	9,82
H_2O	9,09	8,63	9,12

Das Bariumsalz ist leicht in Wasser löslich, das Silbersalz, durch Fällen der neutralen Ammonsalzlösung mit Silbernitrat erhalten, ist weiss, amorph, unlöslich in Wasser und zersetzt sich sehr leicht unter Schwarzfärbung. Beide Salze sind nicht näher untersucht worden.

Durch die angeführten Thatsachen und durch die Untersuchungen, über welche im Folgenden berichtet wird, ist es ausser allen Zweifel gestellt, dass das Cyankalium sich einfach zu dem Phtalid addirt im Sinne der nachstehenden Formelgleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\\CO\end{cases}>O + KCN = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CN\\COOK\end{matrix}$$

Der Lactonring im Phtalid wird also in der Weise aufgespalten, dass das Kalium die Carboxylgruppe sättigt und das freiwerdende Cyan sich an die Methengruppe anlagert. Beim Ansäuern der Lösung des entstandenen Kaliumsalzes fällt dann die schwerlösliche Säure $C_9H_7NO_2$ nieder.

Aus der Constitution folgt der Name

Benzylcyanid-Ortho-Carbonsäure.

Nach alten Erfahrungen musste sich dieselbe, da sie gleichzeitig ein Nitril ist, durch Erhitzen mit Salzsäure oder Alkalien unter Wasseraufnahme in eine zweibasische Säure überführen lassen nach der Gleichung:

$$C_9H_7NO_2 + 2H_2O = C_9H_8O_4 + NH_3$$

Die Untersuchung hat ergeben, dass dies auch mit der grössten Leichtigkeit geschieht.

Einwirkung von Kalilauge auf die Benzylcyanid-o-carbonsäure.

Kocht man die Benzylcyanid-o-carbonsäure mit überschüssiger verdünnter Kalilauge, so entwickelt sich reichlich Ammoniak. Wenn dasselbe durch den Geruch nicht mehr wahrnehmbar ist, lässt man erkalten und säuert an. Es bildet sich alsbald ein kleinkrystallinischer Niederschlag und aus dem Filtrat von diesem scheidet sich beim Eindampfen noch eine ziemliche Menge von derselben Substanz ab. Dieselbe enthält keinen Stickstoff mehr und wird von Alkalicarbonaten unter Aufbrausen aufgenommen. Ihre wässrige Lösung schmeckt und reagirt sauer.

Diese Säure ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwerer in Aether und kaltem Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform.

Die Reinigung gelingt unschwer durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig und darauf aus Wasser. Aus letzterem erhält man sie oft in sehr eigenthümlichen

Krystallaggregaten. Dieselben bestehen aus schief zugespitzten farblosen Blättchen von Glasglanz, welche zu langgestreckten flachen Gebilden zusammentreten — einer zweischneidigen Säge nicht unähnlich.

Bei 173,5° schmelzen sie unter Abgabe von Wasser. Bei höherem Erhitzen tritt vollständige Zersetzung ein. Die Fähigkeit, zu sublimiren, ist nur in geringem Grade vorhanden.

Die Elementaranalysen bestätigen die oben vermuthete Zusammensetzung $C_9H_8O_4$. I und II sind mit einem noch schwach gefärbten, III mit einem ganz reinen Präparat ausgeführt.

I. 0,1509 gr Substanz gaben 0,3308 gr CO_2 und 0,0618 gr H_2O.

II. 0,2107 gr Substanz gaben 0,4660 gr CO_2 und 0,0823 gr H_2O.

III. 0.1801 gr Substanz gaben 0.3961 gr CO_2 und 0,0742 gr H_2O.

	Berechnet für $C_9H_8O_4$	Gefunden I.	II.	III.
C	60,00	59,77	60,32	59,98
H	4,44	4,57	4,32	4,58
O	35,56	—	—	—
	100,00			

Die Untersuchung der Salze liefert den Beweis, dass die Säure zweibasisch ist. Zur Charakterisirung derselben wurden das Silber-, Calcium- und Bariumsalz dargestellt.

Das Silbersalz erhält man durch Lösen der Säure in Ammoniak, Neutralisiren der Lösung mit Salpetersäure und Versetzen mit Silbernitrat als anfänglich zähflockigen Niederschlag, welcher bald eine pulverige Beschaffenheit

annimmt. Es ist unlöslich in heissem Wasser und ziemlich lichtbeständig. Analysirt, liefert es die von der Theorie geforderten Zahlen.

I. 0,3802 gr Substanz gaben 0,2077 gr Silber.

II. 0,1703 gr Substanz gaben 0,0931 gr Silber, 0,1735 gr CO_2 und 0,0267 gr H_2O.

III. 0,3006 gr Substanz gaben 0,1641 gr Silber, 0,3022 gr CO_2 und 0,0435 gr H_2O.

In Procenten:

	Berechnet für $C_9H_6O_4Ag_2$	Gefunden I.	II.	III.
Ag	54,82	54,63	54,67	54,59
C	27,41	—	27,77	27,41
H	1,52	—	1,76	1,60
O	16,25	—	—	—
	100,00			

Das in Wasser schwer lösliche Calciumsalz kann man auf analoge Weise durch Fällen der Ammonsalzlösung mit Chlorcalcium als weisses feinkrystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $C_9H_6O_4Ca + 2H_2O$ darstellen. Wasser- und Calcium-Bestimmung gaben mit obiger Formel übereinstimmende Zahlen.

0,2101 gr Substanz verloren bei 110° 0,0300 gr Wasser und gaben 0,0460 gr CaO.

	Berechnet für $C_9H_6O_4Ca + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	14,17	14,28
Ca	15,75	15,64

Schon im Vacuum über Schwefelsäure gibt das Salz sein Krystallwasser langsam ab, wesshalb das zur Untersuchung benutzte Präparat durch Abpressen zwischen Filtrirpapier und Stehenlassen an der Luft getrocknet worden war.

Das in Wasser leicht lösliche Bariumsalz fällt nicht auf Zusatz von Chlorbarium zur Ammonsalzlösung der Säure und wurde durch direktes Neutralisiren derselben mit Bariumhydrat erhalten. Beim Verdunsten des Wassers blieben weisse Krusten von kleinkrystallinischer Struktur zurück, welche keinen mit einer Formel vereinbaren Gehalt an Krystallwasser besassen (nur 2 bis 3%). Das wasserhaltige Salz scheint nur in kalter wässriger Lösung zu existiren. Beim Erwärmen derselben scheiden sich glänzende Blättchen aus, welche beim Abkühlen langsam wieder von der Mutterlauge gelöst werden und die Zusammensetzung des wasserfreien Salzes $C_9H_5O_4Ba$ haben. Die ausgesprochene Vermuthung wird gestützt durch das allerdings weniger deutliche Auftreten derselben Erscheinung beim oben erwähnten Calciumsalze, das sich ja in wasserhaltigem Zustand isoliren lässt.

Bariumbestimmungen lieferten folgende Resultate:

I. 0,1514 gr des in Krusten erhaltenen Präparates gaben 0,1114 gr $BaSO_4$.

II. 0,2234 gr aus erwärmter wässriger Lösung ausgeschiedener Krystalle gaben 0,1646 gr $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_9H_6O_4Ba$	I.	II.
Ba	43,49	43,18	43,32

Das Anhydrid der Säure.

Die Thatsache, dass die zweibasische Säure beim Schmelzen Wasser abgibt, liess die Existenz eines Anhydrides vermuthen und ein annähernder Versuch gab bestätigenden Aufschluss. Beim Schmelzen einer kleinen Quantität wurde nämlich ein Gewichtsverlust von 11%

beobachtet, während die Theorie für 1 Molekul Wasser 10% verlangt. Da dabei eine geringe Sublimation der Säure selbst nicht verhindert werden konnte, so ist auch der Mehrverlust von 1% nicht befremdend.

In jüngster Zeit hat ANSCHÜTZ [1]) eine Methode zur Darstellung von Säureanhydriden angegeben, welche sich hier in glänzender Weise bewährt hat.

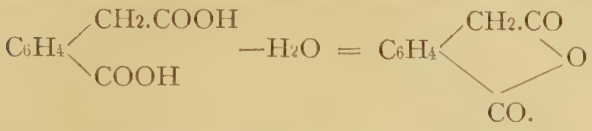
Uebergiesst man nämlich die Säure mit überschüssigem Acetylchlorid und erwärmt gelinde auf dem Wasserbad, so lösen sich die Krystalle allmälig unter Ausstossen starker Ströme von Chlorwasserstoff. Nachdem man durch weiteres Erwärmen das Acetylchlorid soweit als möglich verjagt hat, erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten in Folge von massenhafter Ausscheidung kleiner weisser Nädelchen, welche starken Seidenglanz besitzen. Von der Mutterlauge werden sie durch Filtriren unter Druck befreit und zwei- bis dreimaliges Durchsaugen kleiner Portionen von absolutem Alkohol bewirkt die Zerstörung der letzten Spuren anhaftenden Acetylchlorids, ohne allzuviel von dem Anhydrid zu lösen. Einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol liefert dasselbe analysenrein in Gestalt langer biegsamer dünner Prismen vom Schmelzpunkt 140,5°—141°, welche ähnlich aussehen wie Phtalsäureanhydrid. Sie lösen sich leicht in Chloroform, äusserst schwer in Aether.

Die Analyse ergibt die Zusammensetzung $C_9H_6O_3$.
0,1174 gr Substanz gaben 0,2863 gr CO_2 und 0,0398 gr H_2O.

Berechnet für $C_9H_6O_3$		Gefunden
C	66,67	66,51
H	3,70	3,77
O	29,63	—
	100,00	

[1]) Ann. Chem. Pharm. 226, 1.

Der Vorgang ist also dem Resultat nach folgender



Beim Kochen des Anhydrids mit Wasser wird die zweibasische Säure zurückgebildet.

Destillation der zweibasischen Säure mit Natronkalk.

Das Calciumsalz wurde mit der zehnfachen Menge gepulverten Natronkalks gemischt und in einem einseitig zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, welches mit einem Kühler verbunden war. Es ging eine ziemlich beträchtliche Menge eines Oeles über, welches sich über dem gleichzeitig gebildeten Wasser als besondere Schicht ansammelte. Dasselbe destillirte zum weitaus grössten Theile bei 109,5°—111°, dem Siedepunkte des Toluols (110,3°). Auch der Geruch entspricht vollkommen dem des Toluols und die Analyse beweist die Zusammensammensetzung C_7H_8.

0,1778 gr gaben 0,5944 gr CO_2 und 0,1436 gr H_2O.

	Berechnet für C_7H_8	Gefunden
C	91,30	91,17
H	8,70	8,97
	100,00	100,14

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass sich in geringer Menge auch ein anderer Körper gebildet hatte. Bei der Destillation des Toluols nämlich blieb im Kölbchen ein Rückstand, welcher erst weit über 340° siedete und bei

ungefähr 210° schmolz, Thatsachen, welche der Annahme nicht widersprechen, dass Anthracen vorlag. (Schmelzpunkt 213°, Siedepunkt über 360°.) Zur Analyse reichte das Material nicht aus. Das Auftreten von Anthracen hat nichts Auffallendes, wenn man bedenkt, dass bei der Destillation mit Natronkalk schliesslich Glühhitze erreicht wurde, und wenn man sich der Beobachtung BERTHELOTS [1]) erinnert, welcher beim Durchleiten von Toluol durch glühende Röhren Anthracen erhielt.

Der Vorgang bei der Bildung des Toluols lässt sich in folgender Gleichung darstellen:

$$C_9H_8O_4 = 2\,CO_2 + C_6H_5.CH_3.$$

Dies, sowie die Bildungsweise und die angeführten Analysen lassen keinen Zweifel mehr bestehen, dass wir eine Säure von der Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2.COOH(1)\\COOH(2),\end{matrix}$$

d. h. die Phenylessigorthocarbonsäure vor uns haben.

Interessant ist, dass diese Säure so leicht ein Anhydrid liefert. Bekanntlich erfolgt ja die Anhydridbildung besonders bei jenen zweibasischen Säuren, in welchen die Carboxylgruppen an zwei benachbarte oder auch an durch ein Kohlenstoffatom getrennte Kohlenstoffatome gebunden sind und wie zwischen Phtalsäure und Bernsteinsäure in dieser Beziehung eine innige Analogie besteht, so haben wir auch für die Phenylessigo-carbonsäure ein Analogon in der Fettreihe — die Glutarsäure, von welcher ebenfalls ein Anhydrid bekannt ist [2]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. 142, 254.

[2]) Markownikow, siehe Beilstein, Handbuch 1883 S. 496.

Die der vorliegenden Säure entsprechende Paraverbindung ist von PATERNÒ und SPICA [1]) dargestellt und führt den Namen Homoterephtalsäure. Da diese Bezeichnung mit gleichem Rechte einigen anderen Säuren zukäme, so glaube ich, hier den bisher gebrauchten Namen dem kürzern „Homophtalsäure" vorziehen zu sollen.

Von den neun möglichen isomeren zweibasischen Säuren von der Zusammensetzung $C_9H_8O_4$ sind bereits 7 bekannt [2]) und es wäre die Phenylessig-o-carbonsäure die achte. Sie steht in ihren Eigenschaften der von BARTH und HLASIWITZ [3]) aus dem Gummigutt erhaltenen Isuvitinsäure am nächsten.

Einwirkung des Cyankaliums auf Phtalid bei Temperaturen über 200°.

Es wurde bereits erwähnt, dass man bei der Darstellung der Benzylcyanid-o-carbonsäure die Vorsichtsmassregel beobachten muss, nicht zu lange und zu hoch zu erhitzen.

Lässt man nämlich die Temperatur einige Zeit über 190° oder nur kurz über 210° [4]) steigen, so bemerkt man eine Veränderung in der Reaktionsmasse, welche an

[1]) Berichte der d. chem. Ges. 10, 1746.

[2]) Beilstein, Handbuch 1883, 1548 ff.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 138, 68.

[4]) Alle diese Temperaturangaben können natürlich nur ungefähre sein. Dauer und Intensität der Erhitzung wirken eben zusammen. Die genannte Reaktion erfolgt auch bei noch niedrigerer Temperatur, wenn man nur lange genug erhitzt.

einzelnen Stellen eine zähflüssige blasige Beschaffenheit anzunehmen scheint. Dass ein neuer Körper entstanden ist, zeigt sich sehr deutlich, wenn man die erkaltete Schmelze in Wasser zu lösen versucht. Es bleibt dabei ein schwammiger voluminöser Rückstand von gelber oder brauner Farbe, von dem sich noch mehr abscheidet, wenn man in der abgegossenen Lösung das überschüssige Cyankalium durch Salzsäure zersetzt. Die Grenze ist leicht an dem Aufhören der alkalischen Reaktion zu erkennen. Man filtrirt dann und nun beginnt in dem Filtrat bei weiterm Ansäuern die Ausscheidung von unzersetzter Benzylcyanid-o-carbonsäure, wenn überhaupt noch etwas davon vorhanden ist.

Die Untersuchung der neuen Substanz, die wenig für den Chemiker erfreuliche Eigenschaften besitzt, hat zwar einiges Licht auf ihre Zusammensetzung geworfen, aber eigentlich nur, um erkennen zu lassen, dass sehr eigenthümliche Verhältnisse vorliegen, denen experimentell nachzuspüren weit über den Rahmen einer Dissertation hinausgehen dürfte. Dieselbe soll desshalb mit der Aufzählung der bisher gewonnenen Resultate schliessen.

Die schwammige Masse wurde im Luftbade getrocknet und fein pulverisirt. Durch wiederholtes und langandauerndes Kochen mit 90procentigem Alkohol gelang es, fast die ganze Menge in eine tiefbraune Lösung überzuführen. Aus den einzelnen Auszügen schieden sich beim Abkühlen reichliche Flocken ab, welche sich unter dem Mikroskop als Aggregate haarfeiner Krystallnädelchen erwiesen. Oefteres Wiederholen des genannten langwierigen Verfahrens, das nur durch Zusatz von etwas Thierkohle etwas abgekürzt werden kann, liefert endlich ein weisses Präparat, welches sich beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Zersetzung zu

einer sehr voluminösen Kohle aufbläht. Nach dem vollständigen Verbrennen bleibt ein anorganischer Rückstand — zum Theil kohlensaures Kali.

Der Gehalt an Kalium war ein etwas wechselnder. Die Bestimmungen schwanken zwischen 9,9% und 11,6% (im Mittel 10,6%). Das ohne Zweifel vorliegende Kalisalz war also nicht ganz rein und viele Versuche, ein Präparat mit constantem Gehalt zu erzielen, blieben erfolglos. Es zeigte einen sehr bittern Geschmack, enthielt Stickstoff, löste sich in heissem Wasser, kochenden Alkalien und Alkalicarbonatlösungen. Beim Erkalten schied es sich daraus aber in so feinen verfilzten Härchen ab, dass eine Trennung von der Mutterlauge unmöglich war.

Reiner war das Silbersalz durch Fällen der heissen wässrigen Lösung mit Silbernitrat als weisser vollkommen unlöslicher und ganz lichtbeständiger Niederschlag zu erhalten. Die ausgeführten Analysen werden später berichtet.

Beim Erwärmen der Kaliverbindung mit Salzsäure entstand die freie Säure. Bequemer liess sie sich erhalten durch Lösen der unreinen ursprünglichen Substanz in heissem Eisessig, aus welchem sie sich beim Erkalten fast vollständig in (zu Flocken vereinigten) Nädelchen abscheidet, äusserlich ihrem Kalisalz nicht unähnlich.

Sie schmilzt unter Zersetzung bei 240—245°, ist etwas löslich in Alkohol und heissem Wasser, gar nicht in Aether, Benzol u. s. w. Der Geschmack ist ebenfalls intensiv bitter. Ihre Lösungen, sowie die des Kalisalzes zeigten weder saure noch alkalische Reaktion auf Lackmus.

Die Analysen von Präparaten verschiedener Darstellung stimmen gut überein und zu einer Formel, in welcher (bei dem grossen Molekul unvermeidlich) nur über die Anzahl der Wasserstoffatome einige Unsicher-

heit herrscht. Die Verbindung hat nämlich die Zusammensetzung $C_{18}H_{(12—14)}N_2O_3$.

Uebersicht über die Analysenergebnisse.

I. 0,1155 gr Substanz gaben 0,2997 gr CO_2 und 0,0462 gr H_2O.

II. 0,1009 gr Substanz gaben 0,2620 gr CO_2 und 0,0401 gr H_2O.

III. 0,1137 gr Substanz gaben 0,2941 gr CO_2 und 0,0462 gr H_2O.

IV. 0,2025 gr Substanz gaben 16,6 cc Stickstoff (bei 12^0 und 738 mm Luftdruck).

V. 0,2200 gr Substanz gaben 17,5 cc Stickstoff (bei 10^0 und 737 mm Luftdruck).

Anm. I, II und IV einerseits, III und V andererseits rühren von 2 verschiedenen Darstellungen her.

	Berechnet für		
	$C_{18}H_{11}N_2O_3$	$(C_{18}H_{13}N_2O_3)$	$C_{18}H_{12}N_2O_3$
C	70,59	70,82	71,05
H	4,58	4,26	3,95
N	9,15	9,18	9,21
O	15,68	15,74	15,79
	100,00	100,00	100,00

	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C	70,77	70,82	70,54	—	—
H	4,44	4,41	4,51	—	—
N	—	—	—	9,48	9,23

Die Analysen des Silbersalzes ergeben, dass nur 1 Atom Wasserstoff durch Silber ersetzt ist.

I. 0,1216 gr Substanz gaben 0,0316 gr Silber.
II. 0,1215 gr Substanz gaben 0,0317 gr Silber.
III. 0,1192 gr Substanz gaben 0,0309 gr Silber, 0,2269 gr CO_2 und 0,0329 gr H_2O.
IV. 0,1348 gr Substanz gaben 0,2586 gr CO_2 und 0,0384 gr H_2O.

Berechnet für

	$C_{18}H_{13}N_2O_3Ag$	$(C_{18}H_{12}N_2O_3Ag)$	$C_{18}H_{11}N_2O_3Ag$
Ag	26,15	26,21	26,28
C	52,30	52,43	52,55
H	3,13	2,91	2,68

Gefunden

	I	II	III	IV
Ag	25,99	26,09	25,92	—
C	—	—	51,91	52,32
H	—	—	3,07	3,17

Annähernd lässt sich auch der von einer Formel $C_{18}H_{13}N_2O_3K$ oder $C_{18}H_{11}N_2O_3K$ verlangte Kaligehalt von 11,3% resp. 11,4% mit dem gefundenen von 9,9% bis 11,6% vereinigen.

In welcher Weise der Stickstoff in der Säure gebunden ist, konnte noch nicht ermittelt werden; jedenfalls aber nicht in Form von Amid oder Cyan, denn andauerndes Kochen sowohl mit Alkalien als auch mit Säure ist nicht im Stande, den Körper zu verändern, wie die folgenden beiden Versuche beweisen.

Eine Probe wurde mit ziemlich concentrirter Natronlauge 4 Stunden gekocht. Beim Ansäuern der erkalteten Lösung fiel ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 240° und unverändertem Stickstoffgehalt.

0,1918 gr gaben 15,3 cc Stickstoff (bei 12^0 und 742,5 mm Luftdruck)

d. i. 9,25% statt 9,15% resp. 9,21%.

Ein anderer Theil wurde 3 Stunden mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,17 gekocht. Das Pulver blieb ungelöst, war nur feiner vertheilt und schmolz bei 245^0. Der Gehalt an Stickstoff war auch hier der gleiche geblieben.

0,2204 gr Substanz gaben 17,5 cc Stickstoff (bei 10^0 und 751 mm Luftdruck)

d. i. 9,39%.

Vergleicht man die Formeln der Benzylcyanid-o-carbonsäure $C_9H_7NO_2$ und der neuen Säure $C_{18}H_{(12-14)}N_2O_3$, so liegt die Vermuthung nahe, dass eine Condensation zwischen 2 Molekulen der Säure $C_9H_7NO_2$ unter Austritt von 1 Molekul Wasser stattgefunden hat.

Die Annahme aber, dass das Anhydrid entstanden sei, ist nach dem Verhalten des Condensationsproduktes vollkommen ausgeschlossen. Ueberhaupt ist ein (durch die Analysen auch nicht vollständig bewiesener) Wasseraustritt nicht recht erklärlich, wenn man bedenkt, dass in dem Rohprodukte das Kalisalz der cyanirten Säure vorhanden gewesen sein muss. Nach den Analysen kann ferner nur eine Carboxylgruppe, wenn überhaupt vorhanden, intact geblieben sein und schliesslich geht aus der Beständigkeit der Substanz gegen Säuren und Alkalien hervor, dass auch der Stickstoff eine Rolle bei der Condensation gespielt hat.

Diese verwickelten Verhältnisse bedürfen jedenfalls noch einer grossen Reihe von Untersuchungen und ich hoffe dieselben in nächster Zeit ausführen zu können.

Schluss.

Die am Phtalid beobachtete und in der vorliegenden Arbeit beschriebene Reaktion

$$C_6H_4\begin{cases}CH\\ \quad >O\\ CO\end{cases} + KCN = C_6H_4\begin{cases}CH_2.CN\\ COOK\end{cases}$$

verläuft fast in glatter Weise und lässt die Vermuthung zu, dass bei andern Lactonen ein analoger Vorgang stattfindet.

Wenn weitere Versuche diese Voraussetzung bestätigen, so ist damit ein Weg gefunden in den γ- und δ-Oxysäuren die Hydroxylgruppe durch Carboxyl zu ersetzen und es ist immerhin möglich, dass dadurch auf die Beziehungen interessanter Verbindungen zu andern oder auf ihre Constitution Licht geworfen werde.